Ueber

das einfache und bimoleculare Aethyliden-as-m-Xylidin

und über

die Condensationsproducte von zwei Molekel Acetaldehyd mit einem Molekel m-Xylidin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Gabriel Mozdzynski

aus Kalwarya (Russisch Polen.)

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1895.

München.
Buchdruckerei von Jul. Fuller, Weinstrasse 3.
1895.

Ueber

das einfache und bimoleculare Aethyliden-as-m-Xylidin

und über

die Condensationsproducte von zwei Molekel Acetaldehyd mit einem Molekel m-Xylidin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Gabriel Mozdzynski

aus Kalwarya (Russisch Polen.)

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1895.

München.

Buchdruckerei von Jul. Fuller, Weinstrasse 3.

1895.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. von Miller für die mir erteilten wertvollen Ratschläge und das mir stets bezeugte Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Zugleich erlaube ich mir, Herrn Dr. J. Plöchl, Privatdozent an der kgl. technischen Hochschule und Assistent im organischen Laboratorium, für die freundliche und hilfreiche Unterstützung verbindlichst zu danken.

Einleitung.

Die s. g. Schiff'schen Basen sind die Condensationsprodukte aus Anilin und dessen Homologen mit Aldehyden und Ketonen, — die dadurch charakterisiert sind, dass sie eine doppeltgebundene Kohlenstoff-Stickstoffgruppe $>C:N-$ besitzen, welche sie befähigt H, H_2S, CNH, Halogene und Schwefel anzulagern. — Repräsentanten dieser Körperklasse wurden schon von Laurent und Gerhardt[1]) (Benzylidenanilin) sowie von Schichkoff[2]) (Salicylanilid) dargestelllt. — Zuletzt hat sich Schiff mit ihrer Untersuchung eingehender beschäftigt[3]); man hat sie auch vielfach nach diesem Autor benannt. — Aber auch die Arbeiten dieses Forschers sind noch sehr mangelhaft und ist es hauptsächlich das Verdienst W. v. Millller's und Plöchl's in neurer Zeit Aufklärung in die hier zuweilen complicirten Verhältnisse gebracht zu haben[4]). Bis zu dieser Zeit hatte man nämlich bei der Condensation von Anilin mit Acetaldehyd, das einfache ölige Aethilidenanilin und eine krystallisierte secundäre Base, welche die Zusammensetzung eines doppelten Aethylidenanilins besitzt, erhalten.

Als W. v. Miller und J. Plöchl die Hypothese von Hantzsch und Werner, welche die Existenz von stereoisomeren Anilverbindungen voraussetzt[5]) auf Grund ihrer Beobachtungen experimentell bestätigten[6]) und somit den ersten Fall

[1]) Comt. rend. des trav. de chim. 1850 p. 117.
[2]) Compt. rend. 45 p. 272.
[3]) Ann. chem. Pharm. 131,118; Suppl. 3,343; 140,92; 148,320f; 210,335; 210,114; Berl. Ber. IX 830.
[4]) Berl. Ber. XXIV 1700; XXV 2020.
[5]) Berl. Ber. XXIII 11a, 1243a, 2764b, 2769b, 2773b. XXIV 13a, 31a, 51a, 1192a, 3479b, 4018b, 3511b. XXV 1692a, 2164a, XXVI 9a, 926 a.
[6]) Berl. Ber. XXV. 2025.

von Stereoisomerie bei den Anilkörpern constatieren konnten, war gerade die primitivste dieser Verbindungen nämlich das Condensationsprodukt von Acetaldehyd und Anilin, welches nach allen Seiten hin Licht schaffen sollte. Zuerst hat Eckstein auf Veranlassung der beiden genannten Forscher sich mit der ausführlichen Untersuchung der Condensationsvorgänge bei Acetaldehyd und Anilin beschäftigt und neben dem gewöhnlichen Aethylidenanilin von Schiff noch in geringer Menge eine zweite Base erhalten, derer genauere Analyse erst von Dr. Eibner, der die Eckstein'sche Arbeit wieder aufgenommen hat[1]), ausgeführt wurde. Sie erwies sich wie loco cit. angegeben als stereoisomer mit dem gewöhnlichen Aethilidenanilin und besitzt die Formel

$$\begin{array}{ccc} CH_3.CH & — & CH_2.CH \\ | & & \| \\ H.N.C_6H_5 & & N.C_6H_5. \end{array}$$

Dadurch wurde die V. Meyer'sche Hypothese als unrichtig erkannt, und die Hantzsch-Werner'sche fand eine willkommene Bestätignng. Um weiteres experimentelles Material für die von den genannten Forscher aufgestellten Hypothesen beizuschaffen, war jetzt zu untersuchen, ob bei anderen ähnlichen Condensationen die gleiche Isomerie statt habe.

Die Aufgabe, welche mir von Seite des Herrn Professors W. v. Miller's und Herrn Dr. Plöchl's übertragen wurde, war die Untersuchung bei der Condensation des as-m-Xylidins mit Acetaldehyd durchzuführen.

Ich bekam hiebei zunächst, wie zu erwarten war, die einfache ölige Base und eine krystallisierte secundäre Base, die den schon früher bei anderen Condensationen bekannten Basen entsprach, aber ein Isomeres, bezüglicherweise Stereoisomeres der letzten konnte ich, trotz aller Mühe nicht finden. Da die Existenz von stereoisomeren Formen bei Anilverbindungen offenbar an sehr subtile Bedingungen geknüpft ist und da diese Bedingungen trotz eifrigsten Suchens

[1]) Berl. Ber. XXVII 1297. —

auch jetzt noch keineswegs ermittelt sind, so habe ich in dem ersten Theile meiner Arbeit alle Untersuchungen, welche ich um die Aufgabe zu lösen vorgenommen habe, angegeben.

Sie haben mich zwar zu keinem richtigen positiven Resultate gebracht, doch hoffe ich, dass sie den nachfolgenden Forschern auf diesem Gebiete einige Dienste leisten können.

Bei der Condensation des salzsauren Salzes des as-m-Xylidins mit Acetaldehyd kam ich auf die Spur von neuen, bis jetzt nicht bekannten, isomeren Körpern, welche sich aus zwei Molekel Aldehyd's und einem Molekel Amin's unter Austritt von einem Molekel Wassers bilden.

Die Darstellung und nähere Untersuchung dieser Körper bildet den zweiten Theil meiner Arbeit.

Es ist mir gelungen zwei Körper zu isolieren die eine Aldehyd-Gruppe

$$C_6H_3.(CH_3)_2N:CH.CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2.CHO$$

enthalten und mit einander stereoisomer sind. —

Bei der Condensation von salzsaurem Xylidin mit Acetaldehyd erhielt ich noch einen Körper, der von allen drei früher erwähnten verschieden ist, aber, leider, konnte ich von ihm trotz Verarbeitung grösserer Quantitäten von Xylidin genügende Mengen nicht erhalten, so dass ich von einer eingehenderen Untersuchung dieser Verbindung abstehen musste.

I. Teil.

Condensation des as—m— Xylidins mit dem Acetaldehyd zu dem einfachen Aethylidenxylidin und Anlagerung von Blausäure an dasselbe.

Wenn man molekulare Mengen des Acetaldehyds und m-Xylidins miteinander in Reaktion bringt, so bekommt man unter besonderen Umständen unter Wasseraustritt zwei Körper: die ölige einfache Base:

I, $C_6H_3(CH_3)_2N\,|\,H_2 + O\,|\,.\,CH.CH_3$

$= C_6H_3(CH_3)_2N : CH.CH_3 + H_2O,$

oder die weiter unten besprochene secundäre (krystallisierte) Base:

II. $C_6H_3(CH_3)_2NH.CH.CH_3$

$C_6H_3(CH_3)_2 : CH.CH_2.$

Das entstandene einfache Aethylidenxylidin ist sehr unbeständig und zersetzt sich bald unter Rothfärbung und theilweiser Verharzung.

Im Gegensatz zu den anderen analogen Verbindungen geht es sogar beim sehr langen Stehen in der Kälte nicht in die bimolekulare Base über. Lässt man aber auf die frisch bereitete einfache Base sofort Blausäure einwirken, so lagert sie analog allen einfachen Schiff'schen Basen[1]) die Blausäure in folgender Weise an

$C_6H_3(CH_3)_2N : CH.CH_3 = C_6H_3(CH_3)_2N.CH.CH_3$

$+ H—CN \qquad\qquad H\ CN$

[1]) Berl. Ber. XXV 2020.

Das Nitril der α-m-Xylidin-Propionsäure.

I. In statu nascendi:

Man bringt die Blausäure mit Xylidin zusammen und lässt dann den Aldehyd zutropfen. Man arbeitet hier in einer ätherischen Lösung.

20 gr. Xylidin wurden in dem 3—4 fachen Volumen Aethers gelöst, mit etwa 6 gr. Blausäure zusammengemischt und dann 8 gr. Acetaldehyd tropfenweise unter Kühlung zugegeben.

Die Reaktion ist auch in verdünnter Lösung sehr lebhaft. Beim Einfliessen eines jeden Tropfens in die ätherische Lösung, kocht dieselbe auf; desshalb ist gute Eiskühlung und fleissiges Umschütteln während der ganzen Operation nötig.

Schon nach der Zugabe etwa der Hälfte vom Acetaldehyd zeigten sich in der Lösung Krystalle, deren Menge mit weiterer Zugabe des Aldehyds immer wuchs; am Schlusse der Operation erstarrt der Inhalt des Gefässes zu einem Krystallbrei. Man lässt dann das ganze Gemenge 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, hierauf den Aether und die überschüssige Blausäure unter einem guten Abzuge verdunsten, wobei eine anfänglich wachsartig aussehende Masse, die beim Trocknen filzig wird, zurückbleibt.

Zur Reinigung löst man sie am besten in Aether und setzt bis zur eintretenden Trübung Petroläther zu: es erfolgt eine Ausscheidung von weissen Krystallen, die die Form von flachen einseitig abgeschrägten Prismen haben und den Schmelzpunkt von 97°—98° C. zeigen. Bei der Einhaltung dieser Bedingungen ist die Ausbeute fast theoretisch: von 20 gr. Xylidin bekam ich 27 gr. Nitril (theoretisch: 28,8 gr.)

II. Das Nitril wird gewonnen indem die Base zuerst dargestellt und dann die Blausäure zugesetzt wird.

Auch hier arbeitet man in ätherischer Lösung und mit denselben Gewichtsverhältnissen von Agentien.

Das Xylidin wird in Aether gelöst und der Aldehyd tropfenweise unter Eiskühlung zugegeben. Die Reaktion ist

sehr lebhaft; das sich ausscheidende Reaktionswasser wird theilweise vom Aether gelöst, theilweise sammelt es sich am Boden des Gefässes an, und wird nach beendeter Operation von der ätherischen Lösung so gut, als möglich getrennt. Nun lässt man auf die ätherische Lösung von einfacher Aethylidenbase sofort Blausäure tropfenweise einwirken. Auch hier ist die Reaktion sehr lebhaft und wird unter Kühlung vorgenommen.

Die Lösung wird genau wie in I behandelt. Die Ausbeute ist auch hier sehr gut.

III. Das Nitril wird gewonnen, indem man zuerst die Base nach einem Verfahren von Geygy[1] darstellt und dann mit Blausäure in Reaktion bringt.

Zu dem Zwecke gab ich zu einer Lösung von 20 gr. Xylidin in 10 gr. Alkohol, welche mit 10 gr. einer 33% Natronlauge versetzt war, 8 gr. Acetaldehyd.

Die Temperatur steigt bei der Operation, wesshalb Eiskühlung angewendet werden muss. Gleich nach der Operation wird die Lösung mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung der Base wird sofort unter Kühlung mit Blausäure versetzt und einige Stunden stehen gelassen; dann wurde der Aether abgedunstet. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass die Base schwieriger polymerisiert; es ist indess umständlicher, die Ausbeute ist minimal und deshalb sind die beiden erstgenannten Methoden vorzuziehen. Nach dem Verdunsten des Aethers bekam ich als Rückstand ein dickes Oel, das nur bei Anwendung starker Kälte, besonders wenn man einige Körnchen von festem krystallisiertem Nitril zusetzte, erstarrte.

Das Nitril ist in Wasser und Petroläther unlöslich, aber in Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Aceton und Säuren löst er sich leicht. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduciert.

[1]) Patentschrift.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,1545 gr. Substanz lieferten 23 ccm. Stickstoff bei 19° C. und 722 mm. Barometerstand.

II. 0,1632 gr. Substanz lieferten 0,3751 gr. Kohlensäure und 0,1203 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2$	bekommen I	bekommen II
C = 75,86 pCt.	—	75,59 pCt.
H = 8,05 „	—	8,19 „
N = 16,09 „	16,29 pCt.	—
100,00		

Die Analyse stimmt demnach mit der Formel:

$$C_6H_3(CH_3)_2N - CH.CH_3.$$
$$\begin{array}{ll} \;| & | \\ \;H & CN. \end{array}$$

Der Versuch das Nitril zu acetyliren durch zweitägiges Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid ist ohne Erfolg geblieben: das Nitril blieb unverändert.

Verseifung des Nitrils mit conc. Schwefelsäure zum α-m-Xylidinpropionsäureamid.

Die Verseifung wurde mit concentrirter Schwefelsäure nach der Methode von Tiemann[1]) durchgeführt. Ich muss hier bemerken, dass das zur Verseifung verwendete Nitril vorher sorgfältig gereinigt werden muss, widrigenfalls grosse Schmierenbildung eintritt.

15 gr. Nitril wurden in das zehnfache Gewicht reiner conc. Schwefelsäure in ganz kleinen Portionen eingetragen so, dass immer die eine aufgelöst war ehe die zweite zugefügt wurde. Um die dabei eintretende Temperaturerhöhung und damit verbundene Verharzung zu vermeiden, muss eine gute Eiskühlung angewandt werden. Nachdem das ganze Nitril mit etwas Braunfärbung gelöst war, wurde die Lösung 12—24 Stunden sich selbst in der Kälte überlassen. Wenn

[1]) Berl. Ber. XV 2030.

nach Verlauf dieser Zeit beim Eingiessen einer Probe der Lösung in Wasser keine Trübung mehr eintritt, so ist die Verseifung beendet. Die Schwefelsäure-Lösung wird dann mit viel Wasser verdünnt und mit Ammoniak langsam neutralisiert, damit keine grosse Erwärmung auftritt; es fallen schöne weisse Schuppen von Säureamid aus und auf der Oberfläche der Lösung sammelt sich ein Oel, das bald zu einer krystallinischen Kruste erstarrt. Alles Feste wird abgesaugt, gut mit reinem Wasser von schwefelsaurem Ammonium getrennt, dann getrocknet, und aus Alkohol, dem etwas Methyl Alkohol zugesetzt ist, umkrystallisiert.

Die Krystalle sind schwer zu definieren es sind prismatische, pyramidal zugespitzte, oder plattenförmig ausgebildete Krystalle, die den Schmelzpunkt von 115° 116° C. besitzen. Die Ausbeute ist ganz gut. Von 15 gr. Nitril bekam ich 12 gr. Amid (theoretisch 17 gr.).

Der Körper ist in Wasser, Ammoniak und Petroläther unlöslich, aber in Aether, Toluol, Chloroform, Benzol, Aceton und Säuren löslich. Silber wird nicht reduciert. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten und mit Kupferoxyd verbrannten Körpers ergab folgende Resultate:

I. 0,1608 gr. Substanz lieferten 21,5 ccm. Stickstoff bei 19,5° C. und 723 mm. Barometerstand;

II. 0,1882 gr. Substanz lieferten 0,4726 gr. Kohlensäure und 0,1431 gr. Wasser.

Berechnet für	bekommen	
$C_{11}H_{16}N_2O$	I	II
C = 68,75 pCt.	—	68,49 pCt.
H = 8,33 „	—	8,45 „
N = 14,59 „	14,64 pCt.	—
O = 8,33 „	—	—
100,00		

Die Formel ist: $C_6H_3(CH_3)_2-N(H)-CH(CO.NH_2)-CH_3$.

Der Versuch das Thiamid nach bekannter Methode darzustellen führte nicht zum Ziel.

Verseifung des Amids mit Salzsäure zur α-m Xylidin-Propionsäure.

Ich wollte zuerst das Amid zur Säure verseifen durch Uebergiessen desselben in einer Porzellanschale mit rauchender Salzsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade. Das Amid löste sich, aber beim Eindampfen der Lösung schied sich eine rothe Krystallmasse aus, die noch viel unverändertes Amid aufwies. Deshalb wurde nochmals mit Salzsäure übergossen und so lange erwärmt, bis sich eine Probe in Sodalösung klar löste. Nach dem Abdampfen der Salzsäure wurde die schmierige Krystallmasse, welche das Chlorhydrat der Säure darstellte in Wasser aufgenommen und die Säure mit Ammoniak gefällt. Nach diesem Verfahren bildet sich indess viel Schmiere und die Ausbeute ist sehr klein. Desshalb bediente ich mich bei der Darstellung von grösseren Mengen der Säure einer Methode, welche Tiemann[1]) angiebt. 12 gr. Amids wurden mit 100—150 gr. 20-procentiger Salzsäure übergossen und 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Amid löst sich schnell mit hellgelber Farbe auf. Die saure Lösung wird jetzt mit NaOH neutralisiert, wobei sich ein gelbes harziges Oel neben festen weissen Krystallen ausscheidet, die sich an den Wänden des Gefässes absetzen. Das Feste wurde abgesaugt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und, nach dem Verdunsten des letzteren, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die Säure stellt weisse, grosse schräg abgeschnittene Prismen dar, die den Schmelzpunkt bei 122°—123° C. besitzen. Sie ist im warmen Wasser löslich, Benzol und Toluol etwas schwieriger, aber in Säuren, Aceton, Aether, Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, leicht löslich, in Petroläther unlöslich.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0.1663 gr. Substanz lieferten 10.4 ccm. Stickstoff bei 20° C. und 724.5 mm. Barometerstand;

[1]) Berl. Ber. XV 2030.

II. 0,1834 gr. Substanz lieferten 0,4588 gr. Kohlensäure und 0,1286 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2$		Gefunden I	II
C = 68,39 pCt.		—	68,12 pCt.
H = 7,77 „		—	7,79 „
N = 7,26 „		6,91 pCt.	—
O = 16,58 „			—
100,00			

Die Formel ist: $C_6H_3(CH_3)_2NH.CH.CH_3$ mit $COOH$ an CH.

Beim Erhitzen mit Silbernitratlösung tritt unter Reduction desselben deutlich der Geruch nach Acetaldehyd auf. Dasselbe tritt etwas schwächer beim Erwärmen mit Quecksilberchloridlösung ein. Goldchloridlösung wird ebenfalls reduciert, aber Fehling'sche Lösung bleibt unverändert.

Einige Reaktionen der Säure.

Zur weiteren Charakteriesierung der Säure habe ich ihre Verhalten zu einigen Reagentien geprüft.

Kalihydrat giebt mit der Säure ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Salz. Das Ammoniaksalz stellt weisse in Wasser lösliche Prismen dar. Da die Säure selbst in Wasser schon löslich ist, so habe ich mir neutrales Ammonsalz dargestellt und es zur Darstellung der weiteren Salze angewendet.

Durch Zusammenbringen des Ammonsalzes mit Kupfernitratlösung bekam ich einen hellgrünen Niederschlag, der beim Trocknen blaugrün wird. Er ist unlöslich in Wasser und in Alkohol.

Silbernitrat giebt weisse Flocken, die in Ammoniak löslich sind und an der Luft im Sonnenlichte sich braun bis schwarz färben.

Eisenchloridlösung fällt einen braunen amorphen Niederschlag, der in Mineral-Säuren leicht löslich ist.

Nickelnitrat giebt eine hellgrüne amorphe Fällung, die in Säuren löslich ist.

Mit Cobaltnitrat bekam ich hellrosarothen amorphen Niederschlag; in Säuren löslich.

Quecksilberoxydulsalz ist im Anfang weiss, wird aber bald grau.

Quecksilberoxydsalz ist weiss; leicht löslich in Salpetersäure.

Bleinitrat giebt weissen, pulverigen Niederschlag, der in Säuren löslich ist.

Manganchlorür giebt fleischrothen Niederschlag, der sich bald bräunt.

Die Säure wird durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure Schwefelsäure und Salpetersäure aus den Lösungen ihrer Salze wieder gefällt. In einem Ueberschuss der Säuren löst sie sich wieder auf und wird daraus mit Ammoniak gefällt.

Das Schwefelprodukt von der einfachen, nach Geigy dargestellten Base zu erhalten ist mir trotz aller Mühe nicht gelungen.

Condensation des as-m-Xylidins mit Acetaldehyd zu dem bimolekularen Aethylidenxylidin; das Verhalten und einige Derivate des letzteren.

Die grösste Ausbeute an der schon früher erwähnten krystallisierten Base erhält man, wenn man die Condensation in heissem Wasser vornimmt.

Ich habe dazu das käufliche asymetrische m-Xylidin, das durch Destillation gereinigt worden war, angewendet; 20 gr. von so gereinigtem Xylidin wurden in etwa 300 gr. Wasser suspendiert und am Rückflusskühler bis 70° C. erwärmt. Dann wurde etwas mehr als die berechnete Menge, also etwa zehn gr. Acetaldehyd mit Wasser verdünnt und tropfenweise unter fortwährendem Schütteln zugegeben.

Gleich bei dem ersten Tropfen wird die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Emulsion, aus der sich bei weiterer Zugabe des Aldehyds ein rotbraunes Oel ausscheidet und nach etwa halbstündigem Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes sich absetzt. Nach

dem Erkalten wird die Emulsion vom inzwischen fest gewordenen Oele abgegossen und mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung mit der Hauptportion des festgewordenen Oeles hinterlässt nach dem Abdestillieren des grösseren Teiles des Aethers einen krystallinischen Brei, der mit Petroläther angerührt, weisse Krystalle ausscheidet. Die so erhaltenen Krystalle wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisiert; ich bekam schöne weisse sechsseitige, zum Teil auch prismatisch ausgebildete Platten. Sie besitzen den constanten Schmelzpunkt 147° C.

Die Mutterlauge hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers und des Ligroins eine harzige Schmiere, die nach einigen Tagen fest wurde. Durch Behandeln mit Petroläther geht die Schmiere in Lösung und es scheidet sich noch eine beträchtliche Portion von dem vorigen Körper aus. Es ist auch gut, wenn man die ganze Schmiere mit Thierkohle in alkoholischer Lösung auskocht und erst dann krystallisieren lässt. Die Ausbeute beträgt von 20 gr. Xylidin etwa 16 bis 17 gr. vom Condensationsprodukte (theoretisch 24 gr.). Der Körper ist in Wasser und Petroläther unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Essigsäure, aber sehr leicht löslich in Aether, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton und Mineralsäuren. Er hat basischen Charakter und bildet mit Mineralsäuren entsprechende, leicht zersetzbare Salze. Er lagert keine Blausäure und keinen Schwefelwasserstoff an. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, etwa bis 160° C., zerfällt der Körper in Chinaldin und m-Xylidin. Der Körper ist schwer verbrennbar, deshalb ist es anzurathen ihn mit Bleichromat und chromsaurem Kali statt Kupferoxyd zu verbrennen.

Die Analyse der aus Alkohol gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte nachstehendes Ergebnis:

I. 0,1593 gr. Substanz lieferten 14,3 ccm. Stickstoff bei 20° C. und 723 mm. Barometerstand.

II. 0,1887 gr. Substanz lieferten 17,4 ccm. Stickstoff bei 20° C. und 723 mm. Barometerstand.

III. 0,1538 gr Substanz gaben 0,4623 gr. Kohlensäure und 0,1184 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N$	Gefunden I	II	III
C = 81,63 pCt.	—	—	81,98 pCt.
H = 8,85 „	—	—	8,55 „
N = 9,52 „	9,79 pCt.	10,07 pCt.	—
100,00.			

Darnach hat also die Base dieselbe Zusammensetzung wie das ölige Aethylidenxylidin.

Molekulargewichtsbestimmung von der Base vom Schmp. 147° C.

Sie wurde nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode von Raoult mit Hilfe des Beckmann'schen Apparates ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Benzol. Die drei aufeinanderfolgenden Versuche lieferten nachstehende Resultate:

Gewicht des verwendeten Benzols: 25,4682 gr.

Gefrierpunkt desselben:

	2,565
	2,563
	2,564
Mittel	2,564

	I.	II.	III.
Angewandte Substanz	0,1884	0,3737	0,5912
Gefrierpunkt	2,422	2,295	2,145
	2,422	2,294	2,144
	2,422	2,295	2,145
Mittel	2,422	2,295	2,145
Gefrierpunktserniedrig.	0,142	0,269	0,419
Gefundenes Molekulargewicht	274	249	289

Die erste und die letzte Zahl kommen sehr nahe der Zahl 294, die dem doppelten Molekulargewichte von $C_{10}H_{13}N$ entspricht. Die Base ist secundär.

Andere Versuche denselben Körper zu erhalten.

Ebenso wie früher wurde Xylidin in Wasser suspendirt und mit Aldehyd zusammengebracht, nur statt zu erwärmen, wurde die entstandene Emulsion mit Aether extrahiert. Nach dem Verdunsten des Aethes blieb ein dunkelrothes, zähes Oel mit eigenthümlichem, unangenehmen Geruch zurück, aus dem erst nach $1^1/_2-2$ Monaten einige Krystalle eines schon früher beschriebenen Körpers herausfielen. Die Ausbeute ist äusserst gering.

Nur etwas grösser ist die Ausbeute, wenn man 20 gr. Xylidin in der dreifachen Menge Aethers der Condensation mit Aldehyd unterwirft. Dabei tritt merkbare Temperatur-Erhöhung auf und es bildet sich sehr viel Schmiere.

Die anderen undirekten Methoden zur Darstellung der Base sind, wie schon gesagt, weiter bei der Beschreibung der Aldehydbasen erwähnt.

Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoverbindungen von der Base.

Um ein Acetylprodukt darzustellen, habe ich meine Base mit Essigsäureanhydrid übergossen und einmal erwärmt, das andere Mal in der Kälte ein paar Tage lang stehen gelassen, aber in beiden Fällen wurde die Base zerlegt in ihre Bestandtheile und ich bekam nur Acetyl-Xylidin.

Nicht besser ging es bei der Darstellung des Benzoylproduktes. Hierzu bediente ich mich der Methode von Schotten-Baumann, indem ich auf die Base, welche in Benzol gelöst war, bei Gegenwart von Natronlauge Benzoylchlorid einwirken liess. Trotz aller Mühe bekam ich immer das Benzoylderivat des m-Xylidins.

Um eine Nitrosoverbindung zu erhalten, habe ich 5 gr. von der Base in berechneter Menge (etwa 25—30 gr.) 5procentiger Salzsäure gelöst und die Lösung noch mit Wasser verdünnt; dazu wurde die berechnete Menge, 2,3 gr. Natriumnitril in Wasser gelöst, tropfenweise zugefügt. Es

fallen hellgelbe Flocken, die von der Mutterlauge abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Thonteller schnell getrocknet, etwas dunkler wurden und den Schmelzpunkt 70° 80° C. zeigen. Die Verbindung ist in Wasser, Säuren, Petroläther unlöslich, schwer löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, aber in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Aceton leicht löslich. Die Verbindung ganz rein zu erhalten ist mir nicht gelungen. Beim Umkrystallisieren aus den verschiedensten Mitteln trat immer Verschmierung ein. Dieser Umstand machte es unmöglich, die Verbindung zu analysiren. Je schneller man arbeitet und je grössere Kälte angewendet wird, desto reiner bekommt man den Körper.

Ueberführung der Base in o-p-Dimethylchinaldin.

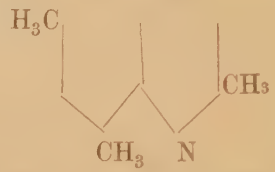
3 gr. Base wurden in 20 gr. reiner conc. Salzsäure gelöst und 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Lösung mit Natronlauge alkoholisch gemacht, wobei sich ein gelbes Oel ausscheidet, das aus Chinaldin und abgespaltenem m-Xylidin besteht. Das ganze wurde durch Ausschütteln mit Aether vom Wasser getrennt und nach dem Abdampfen des Letzteren zur Reinigung ins pikrinsaure Salz übergeführt. Dazu habe ich das Oel in Alkohol gelöst, mit einer kaltgesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt und ein wenig erwärmt.

Der ausgeschiedene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ich bekam schöne, lange, vierseitige prismatische Nadeln mit schiefen Endflächen von monosymmetrischem Habitus, die den Schmelzpunkt bei 185° C. haben, das so erhaltene Salz habe ich gewogen: 3 gr. Base lieferten 2.93 gr. pikrinsaures Salz, welches 1.25 gr. Chinaldin entsprachen (theoretisch 1.61 gr.). Um das reine Chinaldin zu isolieren, habe ich das Salz durch längeres Erwärmen mit NaOH zerlegt, dann mit Wasserdampf überdestilliert und fractionirt.

Das ganze Chinaldin destilliert zwischen 260° und 270° C. (B = 719 mm.) über und erstarrt dann; aus Ligroin umkrystallisiert, zeigt es farblose, monokline Prismen, die bei 46° 50° C. schmelzen. Das so erhaltene Chinaldin ist

in Wasser unlöslich, aber in Benzol, Toluol, Aether, Petroläther, Alkohol, Methylalkohol, Chloroform und Säuren leicht löslich.

Das Chinaldin, ebenso wie auch das Pikrinsaure Salz desselben, sind identisch mit dem von Panajotow[1]) aus as. m Xylidin und Paraldehyd dargestellten o-p-Dimethylchinaldin von der Formel



$$C_8H_{11}N + 2C_2H_4O = C_{12}H_{13}N + 2H_2O + 2H.$$

Eine Stickstoffbestimmung des Chinaldins ergab folgenden Werth: 0,1521 gr. Substanz lieferten 11 ccm. Stickstoff bei 19° C. und 725 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Bekommen:
$C_{12}H_{13}N$	
N = 8,18 pct.	8,03 pct.

Der Versuch, die secundäre dimolekulare Base vom Schmelzpunkte 147° C. durch Lösen im trockenen Aether und Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine Isomere umzulagern blieb erfolglos. Es ist zwar ein salzsaures Salz der Base ausgefallen, das aber mit Ammoniak zerlegt, wieder die unveränderte Base lieferte.

Nach den angeführten experimentellen Thatsachen besitzt die Base dieselbe empirische Zusammensetzung, wie das früher besprochene, als Oel gewonnene Aethylidenxylidin.

Auf Grund der Molekularbestimmungen besitzt sie das doppelte Molekulargewicht des einfachen Aethylidenxylidins.

Das Vorhandensein einer Imidgruppe ist durch die Existenz einer Nitrosoverbindung bewiesen.

Die Base ist unfähig Blausäure anzulagern.

Die Base ist leicht durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in o-p Dimethylchinaldin, unter Abspaltung von m-Xylidin überführbar.

[1]) Berl. Ber. XX. 32.

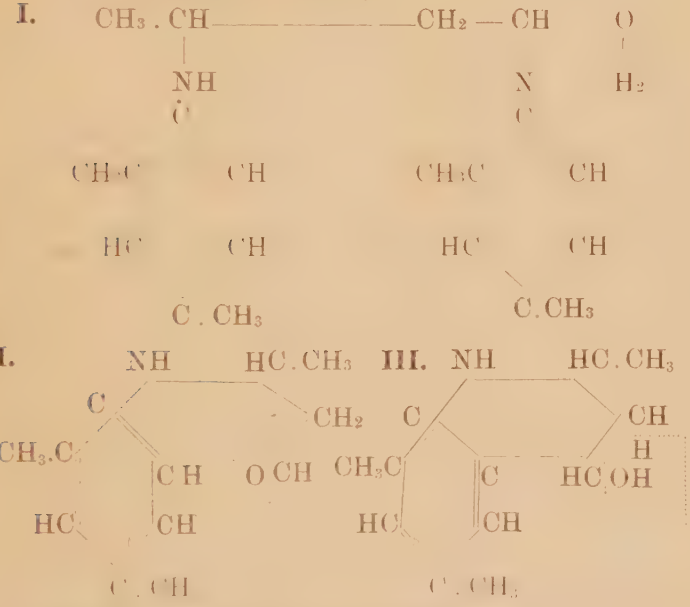
Als Constitutionsformel für meine Base dürfte sich, auf Grund der Erforschungen W. v. Miller's und Plöchl's[1], folgende ergeben: $C_6H_3(CH_3)_2.N{-}CH.CH_3$

CH_2

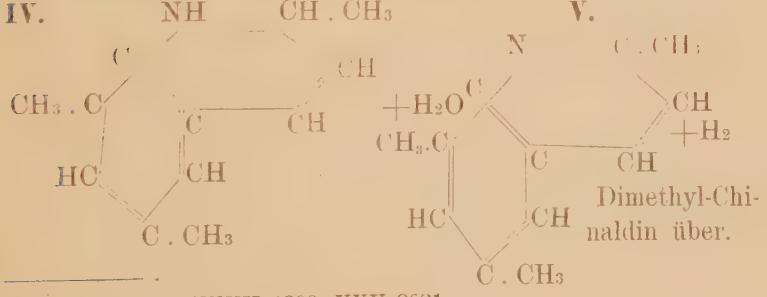
$C_6H_3(CH_3)_2.N=CH.$

Damit ist die Entstehung der Nitrosoverbindung ebenso auch wie die leichte Ueberführbarkeit der Base in o-p-Dimethylchinaldin, leicht begreiflich.

Z. B. Chinaldinentstehung:



Dihydrirtes Chinaldin ist unbeständig und geht in



Dimethyl-Chinaldin über.

[1]) Berl. Ber. XXVII 1298. XXV 2021.

Weil die einfachen Schiff'chen Basen ihrem chemischen Verhalten nach sehr viel Aehnlichkeit mit Aldehyden zeigen (wie z. B. Anlagerungsfähigkeit für $SH_2.CNH.SO_3HNa$), so kann man sich die Condensation von 2 Molekülen der einfachen Aethylidenbase zu einer secundären im Sinne der Aldolbildung aus zwei Molekülen Aldehyd verlaufend denken.[1]

Aldolbildung $CH_3 - CHO + CH_3.CHO = CH_3 - CH.OH$ | $CH_2 - CHO$

Bildung der Base:

$C_6H_3(CH_3)_2N : CH.CH_3 + HCH_2.CH : N.C_6H_3.(CH_3)_2 =$

$C_6H_3(CH_3)_2N - CH.CH_3$ | H | $CH_2.CH : N.C_6H_3(CH_3)_2$.

Für die Annahme dieser Formel sprechen noch folgende Thatsachen:

In dem zweiten Theile meiner Arbeit beschreibe ich einen von mir entdeckten Körper von der Zusammensetzung:

$$C_6H_3(CH_3)_2NH.CH(CH_3)OHC - CH_2.$$

Wenn ich diesen Körper mit Xylidin entsprechend behandle, so vereinigen sich molekulare Mengen mit einander und es entsteht unter Wasseraustritt das bimolekulare Aethylidenxylidin.

Auch umgekehrt, wenn man das bimolekulare Aethylidenxylidin mit 5-procentiger Salzsäure übergiesst und einen Tag lange stehen lässt, so geht es in den oben erwähnten Körper über.

Bei der Condensation des m Xylidins mit Paraldehyd konnte ich keinen krystallisierten Körper erhalten.

[1]) Berl. Ber. XXV 2020 XXVII 1296.

II. Theil.

Condensation des m-Xylidins mit zwei Molekel Acetaldehyds bei Gegenwart eines Condensationsmittels.

Als mir alle vorher beschriebenen Versuche eine Isomere zu dem bimolekularen Aethylidenxylidin zu finden fehl schlugen, änderte ich die Versuchsbedingungen in der Weise, dass ich Salze des Xylidins mit Aldehyd in Reaktion brachte. Auf diese Weise bekam ich zwar auch kein Isomeres zu der Aethylidenbase, dafür konnten aber zwei andere schön krystallisierte isomere Basen gewonnen werden, die in jeder Beziehung ein grosses Interesse beanspruchen.

Wie die Analyse ergab, mussten diese zwei Körper entstanden sein durch Wechselwirkung von zwei Molekel Aldehyds mit einem Molekel Xylidin unter Austritt von einem Molekel Wasser.

Da diese zwei Körper auch gleiche Molekulargewichte besitzen, aber verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zeigen, so sind sie entweder struktur oder stereoisomer. Durch zahlreiche Versuche stellte ich zunächst die Bedingungen fest, unter welchen die besten Ausbeuten an diesen neuen Condensationsprodukten erhalten werden. Im Nachstehenden sind kurz diese Versuche beschrieben.

A. Condensation des essigsauren m-Xylidins mit Acetaldehyd.

10 gr. Xylidin in essigsaures Xylidin übergeführt, wurden in einem halben Liter Wasser gelöst und mit Essig-

säure schwach angesäuert. Zu der Lösung wurden 8 gr. Aldehyd unter Kühlung tropfenweise zugegeben und die Lösung fleissig geschüttelt.

Dann wurde die Lösung mit Natronlauge fraktionirt gefällt und zuletzt mit Aether extrahiert. Die ersten Fraktionen bestehen nur aus einer Schmiere; aus den letzten lässt sich 2- 3 gr. der neuen bimolekularen Aethylidenbase isolieren.

B. Condensation des schwefelsauren m-Xylidins mit Acetaldehyd.

10 gr. schwefelsauren Xylidins in einem halben Liter Wasser gelöst, mit H_2SO_4 schwach angesäuert und wie bei A mit Acetaldehyd behandelt. Nach 12-stündigem Stehenlassen wurde die Lösung in fünf Fraktionen mit Ammoniak gefällt und zuletzt mit Aether extrahiert.

Die Portion aus Aether hinterlässt nach dem Verdunsten des letzteren einen Körper vom Schmelzpunkte 131° C.

Die erste Fraktion bestand aus lauter Harz, die übrigen gaben den Körper vom Schmelzpunkte 102° C. Aus den Mutterlaugen bekam ich noch etwas von der Aethyliden-Xylidinbase. Die Ausbeuten sind klein.

C. Condensation des salzsauren Xylidins mit Acetaldehyd.

Diese Condensation habe ich verschieden modificiert und die wichtigsten Resultate will ich hier kurz beschreiben:

Wenn man salzsaueres Xylidin in Wasser auflöst und ohne anzusäuern mit Aldehyd in Reaktion bringt und 12 bis 24 Stunden stehen lässt, so wird die Lösung zinnoberroth bis rübenroth und sie scheidet harzige Flocken ab, welche wahrscheinlich aus Aldehydharzen bestehen.

Mit NaOH gefällt erhält man sehr kleine Ausbeute an krystallinischen Produkten. Wenn man aber eine mit HCl angesäuerte Lösung von Xylidin verwendet, ist die Ausbeute besser.

Wenn man die angesäuerte wässerige Lösung von salzsaurem Xylidin, gleich nach dem Zusammenbringen mit Aldehyd, mit Natronlauge fällt, so bekommt man grösstentheils unverändertes Xylidin. Wenn man die Fällung aber erst nach 2—3 Stunden vornimmt, so fällt das Aethyliden-Xylidin und die Base vom Schmelzpunkte 102° C. aus.

Nach dieser Methode findet sich nach 5 bis 6 Stunden kein Aethylidenxylidin mehr vor, sondern man bekommt nur den Körper vom Schmelzpunkt 102° C. und einen Körper vom Schmp. 131° C. Die Ausbeute an dem einen wie dem anderen Körper hängt von der Menge der freien Salzsäure, von der Verdünnung, von der Zeit, nach welcher die Lösung ausgefällt wird, wie auch von der weiteren Behandlungsweise der Fällung ab.

Als beste Methode zur Gewinnung der isomeren Aldehydbasen

habe ich folgende gefunden:

20 gr. Xylidin wurden mit der doppelten der berechneten Menge von reiner, conc. Salzsäure übergossen und die entstandene weisse Masse von $C_6H_3(CH_3)_2NH_2\,HCl + HCl$ gleich in 300 gr. Wasser gelöst und 15 gr. Aldehyd zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und bleibt, selbst beim längeren Stehen, klar, nur bekommt sie eine hellgelbe Färbung.

Nach 24 stündigem Stehen habe ich die Lösung mit sehr wenig Natronlauge versetzt bis eine flockige Fällung entstanden war. Nach dem Abfiltrieren dieser Flocken, welche nur aus Harz bestehen, habe ich das Filtrat weiter mit Natronlauge versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion; es scheidet sich dabei ein rothgelbes dickes Oel ab und die Lösung wird zu einer milchweissen Emulsion, die gleich mit Aether extrahiert wird. Der grösste Theil des Aethers wird sofort abdestilliert und der Rest mit Petroläther bis zur entstehenden Trübung versetzt. Nach einigen Minuten wird die dunkelgelbe Lösung zu einer hellgelben; es fällt ein schön krystallisierter Körper mit etwas gelblicher Färbung aus,

der, wie weiter gezeigt werden wird, ein Gemenge von zwei isomeren Basen darstellt.

Die Mutterlaugen werden nach dem Abdunsten von Aether und Petroläther zu einer dicken dunkelroten Schmiere, die nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt und beim Anrühren mit Petroläther und Aether noch ganz beträchtliche Mengen von demselben Körper liefert.

Die Ausbeute ist ganz gut: sie beträgt aus 20 gr. Xylidin etwa 17 gr. von den Condensationsprodukten. Zum Ausfällen kann man statt Natronlauge fast ebenso gut Ammoniak anwenden. Das Verarbeiten von grösseren Portionen als 20 gr. Xylidin ist wegen grösserer Verharzung nicht rathsam.

Die Trennung der beiden Körper ist sehr mühsam und deshalb habe ich sie in einem besonderen Capitel beschrieben; hier möchte ich noch von der

Gewinnung eines Körpers vom Schmelzpunkte 55° — 60° C.

einiges anfügen.

Als ich einmal 25 gr. vom salzsauren Xylidin (resp. 20 gr. Xylidin) in 300 gr. Wasser auflöste, und ohne anzusäuren 15 gr. Aldehyd zugab, dann nach 12-stündigem Stehenlassen mit Ammoniak in fünf Fraktionen ausfällte, erhielt ich folgende Resultate:

Die zwei ersten Fraktionen wurden schmierig. Aus der fünften Fraktion bekam ich etwas von den schon erwähnten isomeren Aldehydbasen, von der dritten und vierten Fraktion auch etwas von den obigen Körpern und eine dunkel gefärbte Mutterlauge.

Die letzte habe ich zur Reinigung in verdünntem Alkohol mit Thierkohle gekocht. Nach dem Erkalten hat sich die Lösung in zwei Schichten getheilt: untere hellgelbes Oel, und obere weisse wasserähnliche Flüssigkeit.

Nach ein paar Stunden krystallisierte aus der weissen Lösung, welche ich vom Oel getrennt hatte, ein Körper in

weissen unreinen Blättchen vom Schmelzpunkte 55°—60° C. Auch das Oel fing alsbald an krystallinisch zu werden.

Ich konnte daraus die niederschmelzende Aldehydbase und noch etwas von dem Körper vom Schmelzpunkte 55°—60° gewinnen. Die Ausbeute an diesem Körper ist minimal. Von 60 gr. auf diese Weise verarbeiteten Xylidins bekam ich etwa 1 gr. von dem Körper.

Auch durch sehr vorsichtiges Umkrystallisieren konnte ich diese Verbindung nicht ganz rein erhalten, weil sie, wahrscheinlich, dabei in die Aldehydbase vom Schmp. 102° C. übergeht. Sie ist in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton und Säuren leicht löslich. Die Krystalle erscheinen als kleine Blättchen.

Die einzige ausgeführte Analyse zeigt auf einen sehr geringen Stickstoffgehalt, so dass man nur vermuthen kann, es liege ein Condensationsprodukt von Xylidin mit mehreren Molekeln Aldehyd vor.

Trennung der beiden isomeren Aldehydbasen von einander

Wenn man das bei der salzsauren Condensation erhaltene Gemisch der zwei isomeren Aldehydbasen wieder in Aether auflöst, oder noch besser statt die nach dem Extrahieren erhaltene ätherische Lösung mit Petroläther zu versetzen, einfach mit Potasche trocknet und langsam krystallisieren lässt, dann bekommt man zuerst lange prismatische Nadeln, die noch einmal aus Aether oder Alkohol umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt von 131° C. zeigen. Bei weiterem Stehenlassen krystallisiert ein Gemisch von dem oben erwähnten Körper und von einem anderen mit viel niedrigerem Schmelzpunkte.

Das längere etwa 3tägige Stehenlassen der salzsauren Lösung vor der Fällung mit Natronlauge begünstigt die Ausbeute des Körpers vom Schmp. 131° C., aber es ruft zugleich eine grössere Schmierenbildung hervor. Von 80 gr. Xylidin bekam ich 6—7 gr. von dem Körper.

Um die andere Base rein zu erhalten, habe ich mehrmals das nach dem Körper vom Schmp. 131° C. krystallisierende Gemisch aus verschiedenen Mitteln wie Chloroform, Benzol, Alkohol umzukrystallisieren versucht, immer aber bekam ich zuerst etwas von der hochschmelzenden Base und dann wieder ein Gemisch von den beiden Basen.

Dann habe ich versucht, das Gemisch mit Solventien zu decken, zu schichten; ich habe es in verdünntem HCl gelöst und fraktioniert mit NaOH gefällt, aber all das brachte mich nicht zum Ziele. Am reinsten bekommt man die Base, wenn man das Gemisch in Aether auflöst, die hochschmelzende Base auskrystallisieren lässt und sobald sich die Krystalle von der niederschmelzenden Verbindung zeigen, die Lösung schnell abgiesst und gleich mit Petroläther bis zur entstehenden Trübung versetzt. Es fallen nun an der Hauptmenge kleine, weisse Krystalle, die den Schmp. 94—97° C. haben und selbst unter dem Mikroskop sieht man nur wenig Krystalle von der hochschmelzenden Base beigemischt. Ganz rein lässt sich die Base nur auf mechanischem Wege gewinnen. Man lässt die ätherische Lösung des Gemisches langsam in der Kälte krystallisieren und trennt dann mechanisch die grossen scheinbar rhomboëdrischen Krystalle der labilen Base von den langen Prismen der stabilen Base. So erhaltene Krystalle zeigen den Schmp. 102° C.

Analyse des Körpers vom Schmelzpunkte 102° C.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate.

I. 0,2416 gr. Substanz lieferten 17.2 ccm. Stickstoff bei 18° C. und 722 mm. Barometerstand.

II. 0,1882 gr. Substanz lieferten 12.7 ccm. Stickstoff bei 715 mm. Barometerstand und 18,5° C.

III. 0,2008 gr. Substanz lieferten 0,5584 gr. Kohlensäure und 0,1646 gr. Wasser.

IV. 0,1787 gr. Substanz lieferten 0,4888 gr. Kohlensäure und 0,1480 gr. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{12}H_{17}NO$	I	II	III	IV
C = 75,39 pct.			75,86 pct.	74,59 pct.
H = 8,90 „			9,11 „	9,20 „
N = 7,33 „	7,88 pct.	7,44 pct.	—	—
O = 8,38 „				
100,00				

Nach der Analyse entspricht die Zusammensetzung des Körpers einer Verbindung von zwei Aldehydmolekeln mit einer Molekel Xylidin unter Austritt von einer Molekel Wasser.

Molekulargewichtsbestimmung der Base vom Schmelzpunkte 102° C.

Sie wurde nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode von Raoult mit Hilfe des Beckmann'schen Apparats ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Benzol. Die drei nacheinander ausgeführten Versuche lieferten folgende Resultate.

Gewicht des angewendeten Benzols 20,3130 gr.

Gefrierpunkt desselben 1,948°
1,950°
1,949°
Mittel 1,949°

	I.	II.	III.
Angewendete Substanz	0,1768 gr.	0,4135 gr.	0,6038 gr.
Gefrierpunkt	1,706	1,448	1,255
	1,708	1,446	1,255
	1,707	1,444	1,253
Mittel	1,707	1,446	1,254
Gefrierpunktserniedrigung	0,242	0,503	0,695
Gefundenes Molekulargew.	181	210	227

Diese Zahlen liegen sehr nahe der Zahl 191, welche dem einfachen Molekulargewicht von der Formel $C_{12}H_{17}NO$ entspricht.

Analyse des Körpers vom Schmelzp. 131° C.

Der Körper ist ziemlich schwer verbrennbar und nur beim Anwenden von Bleichromat erhielt ich ein befriedigendes Analysenresultat.

Die Verbrennung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz lieferte folgendes Ergebniss:

I. 0,1806 gr. Substanz lieferten 13 ccm. Stickstoff bei 18° C. und 719 mm. Barometerstand.

II. 0,2004 gr. Substanz lieferten 14 ccm. Stickstoff bei 21,5° C. und 728 mm. Barometerstand.

III. 0,1875 gr. Substanz lieferten 0,5189 gr. Kohlensäure und 0,1519 gr. Wasser.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12}H_{17}NO$	I	II	III
C=75,39 pct.	—	—	75,47 pct.
H= 8,90 „	—	—	9,00 „
N= 7,33 „	7,09 pct.	7,64 pct.	—
O= 8,38 „	—	—	—
100,00			

Auch hier weist demnach die Analyse auf eine Verbindung von zwei Molekel Acetaldehyd mit einer Molekel Xylidins unter Wasseraustritt hin.

Molekulargewichtsbestimmung von dem Körper vom Schmp. 131° C.

Um Aufschluss über die Molekulargrösse dieses Körpers zu erhalten, habe ich nach der kryoskopischen Methode mit Hülfe des Beckmann'schen Apparats drei Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. In einer jeden Bestimmung musste ich eine neue Portion des Benzols anwenden, weil die Substanz in grösseren Mengen als zu einer Bestimmung nöthig waren, sich nicht auflösen wollte.

I. Bestimmung:

	Benzol	Substanz
Gewicht	20,1425 gr.	0,1848 gr.
Gefrierpunkt	2,488 2,490 2,482	2,259 2,262 2,262
Mittel	2,486	2,261
Gefrierpunktserniedrigung		0,225
Molekulargewicht		214

II. Bestimmung.

	Benzol	Substanz
Gewicht	29,6481 gr.	0,2219 gr.
Gefrierpunkt	2,483 2,480 2,481	2,304 2,302 2,299
Mittel	2,481	2,302
Gefrierpunkterniedrigung		0,179
Molekulargewicht		219

III. Bestimmung:

	Benzol	Substanz
Gewicht	25,6651 gr.	0,2114 gr.
Gefrierpunkt	2,481 2,485 2,483	2,247 2,252 2,248
Mittel	2,483	2,249
Gefrierpunktserniedrigung		0,234
Molekulargewicht		185

Auch diese Zahlen kommen der Zahl 191, die dem einfachen Molekulargewichte von einer Verbindung $C_{12}H_{17}NO$ entspricht, sehr nahe.

Da wie die Analysen zeigen, beide Körper gleiche procentische Zusammensetzung haben, so muss ein beliebiges Gemisch von denselben auch gleiche procentische Zusammensetzung haben. Da ich den Körper vom Schmelzpunkte 102° C. nicht ganz rein bekommen konnte, so habe ich zur vollen Ueberzeugung von der Richtigkeit meiner Analysen, noch eine Stickstoffbestimmung gemacht, indem ich beide Körper in gleichen Verhältnissen mit einander mischte.

0,1705 gr. Substanz lieferten 12 ccm Stickstoff bei 19° C. und 707,3 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden
$C_{12}H_{17}NO$	
N = 7,33 pCt.	7,54 pCt.

Der Analyse nach hat also das Gemisch beider Körper den gleichen Stickstoffgehalt, wie ein jeder von den Körpern einzeln genommen. Das war auch zu erwarten. Das Molekulargewicht beider Körper ist dasselbe.

A. Base vom Schmelzpunkte 102° C.

Die Krystalle sind in Wasser und Petroläther unlöslich, aber in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Chloroform und Säuren leicht löslich.

Der Körper hat basischen Charakter und reduciert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Wenn man die Base über ihren Schmelzpunkt, etwa auf 115° — 120° C., während drei Stunden erhitzt, so beobachtet man Wasserausscheidung und die Schmelze bekommt deutlich Chinolingeruch. Nach dem Erkalten mit Ligroin, dem etwas Aether zugegeben ist, angerührt, geht das entstandene Oel in Lösung und es lassen sich einige Krystalle ausscheiden.

Die Krystalle stellen den Körper vom Schmelzpunkte 134° C. dar, das Oel ist nichts anderes als schon erwähntes o-p-Dimethylchinaldin. Gegen polarisiertes Licht ist die Base inactiv.

Nach den mir freundlichst überlassenen Angaben des Herrn Professors Groth und des Herrn Eckel über die krystallographische Untersuchung der Base vom Schmp. 102° C., haben die Krystalle eine kurze prismatische Form und gehören zu dem monoklinen System, sind farblos und durchsichtig. Beobachtet waren die Formen:

$$\{001\}, \quad \{010\}, \quad \{110\}, \quad \{130\}, \quad \{\bar{1}11\}$$

Habitus ist kurz prismatisch mit $\{001\}$, $\{110\}$, $\{010\}$ vorherrschend.

Das positive Hemidoma wurde nur an einem Krystalle beobachtet.

Axenverhältniss: a : b : c : = 0,2656 : 1 : 0,2685.

$\beta = 78^0\,22'$

	Gemessen	Berechnet.
$\{010\} : \{110\}$	$75^0\,25'$	—
$\{010\} : \{130\}$	$52^0\,33'$	$52^0\ 3'$
$\{110\} : \{1\bar{1}0\}$	$29^0\ 8'$	29, 10'
$\{001\} : \{110\}$	$78^0\,44'$	—
$\{001\} : \{\bar{1}01\}$	$51^0\,12'$	—

Die Krystalle zeigen vollkommene Spaltbarkeit parllel $\{010\}$ und $\{001\}$

Die Ebene der optischen Axen liegt

$$\perp \{010\} \quad \text{erste Mittellinie} \perp \{001\}.$$

B. Base vom Schmelzpunkte 131° C.

Der Körper ist im Wasser und Petroläther unlöslich, in Aether, Benzol, Tohuol löst er sich schwer, aber ganz leicht in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton und Säuren. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme reduciert. Ueber ihrem Schmelzpunkt etwa bis 140° C. drei Stunden lang erhitzt giebt ein wenig vom Chinaldin; der grösste Theil aber bleibt unverändert. Gegen polarisiertes

Licht ist die Base inaktiv. Nach den Angaben des Herrn Professor Groth und Herrn Eckel sind die Krystalle von einer lang prismatischen Form. Sie gehören zu dem triklinen System.

Beobachtet sind folgende Formen:

$\{010\}$, $\{100\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, und $\{1\bar{1}0\}$.

Die Krystalle sind farblos und durchsichtig. Der Habitus ist langprismatisch mit $\{001\}$. $\{100\}$ und $\{010\}$ vorherrschend. Das Hemimakrodoma $\{\bar{1}01\}$ kommt häufig vor, aber das Hemiprisma wurde nur an einem Krystalle beobachtet.

Axenverhältniss: a : b : c = 1,1516 : 1 : 1,0239.

$\alpha = 108^0 52'$; $\beta = 120^0 36'$; $\gamma = 98^0 58'$.

	Gemessen
$\{010\} : \{100\}$	89° 25'
$\{001\} : \{100\}$	60° 38'
$\{001\} : \{010\}$	73° 20'
$\{100\} : \{1\bar{1}0\}$	46° 38'
$\{001\} : \{\bar{1}01\}$	51° 48'
$\{\bar{1}00\} : \{\bar{1}01\}$	67° 22'

Vollkommene Spaltbarkeit $\parallel \{100\}$.

Auslöschung in $\{010\}$ 30° mit der Verticalaxe.

Auslöschung in $\{100\}$ 5° „ „ „

Ein Axenbild sichtbar durch $\{100\}$.

Benzoylderivat der beiden Basen.

Hiezu bediente ich mich der Methode von Schotten-Baumann.

5 gr. von der Base wurden in 100 gr. Benzol gelöst: der Lösung wurden etwa 50 gr. 33procentiger Natronlauge

zugemischt und etwa 5 gr. Benzoylchlorid von Zeit zu Zeit in ganz kleinen Portionen zugegeben.

Bei jedesmaliger Zugabe von Benzoylchlorid findet schon Ausscheidung eines krystallinischen Produktes statt, so dass nach dem Ende der Operation fast die ganze gebildete Menge des Reaktionsproduktes ausgeschieden ist. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, dem etwas Methylalkohol zugegeben war, stellen sie grosse, schon mit blossem Auge erkennbare gestreckte Romboëder dar, die den Schmp 157° C. haben. Beim Schmelzen zerlegt sich der Körper unter Gasentwicklung. Aus 5 gr. Base wurden 4 gr. Benzoylprodukt gewonnen. Der Körper ist in Wasser, Aether, Petroläthar unlöslich, in Benzol, Toluol und Alkohol löst er sich in der Wärme, wenn auch schwer, auf, leicht dagegen in heissem Methylalkohol und Aceton. Als ich 3 gr. von der Base vom Schmp. 131° C. beschriebener Weise verarbeitete, bekam ich ganz dieselbe Benzoylverbindung, wie bei der Base vom Schmp. 102° C. Daraus muss ich schliessen, dass die labile Base vom Schmp. 102° C. beim Benzoylieren in die stabile vom Schmelzpunkte 131° C. übergeht.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate.

I. 0.1855 gr. Substanz lieferten 7,7 ccm. Stickstoff bei 20° C. und 720 mm. Barometerstand.

II. 0.1565 gr. Substanz lieferten 0,4425 gr. Kohlensäure und 0.1025 gr. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{19} H_{21} O_2 N$	I	II
C = 77.29 pct.	—	77,18 pct.
H = 7,12 „	—	7,27 „
N = 4,72	4,51 pct.	—
O = 10,87	—	—
100,00		

Die Analyse zeigt, dass das Benzoylprodukt einer Verbindung von zwei Molekel Aldehyd mit einem Amin unter Wasseraustritt ist.

Nitrosoverbindungen.

Beide Basen in verdünnter Salzsäure gelöst geben mit einem Körnchen Natriumnitrit die entsprechenden öligen Nitrosoverbindungen, beide Nitrosoverbindungen sind gelb, aber die von der Base vom Schmelzpunkte 102° C. etwas dunkler. Die Verbindung der höher schmelzenden Base erstarrt bei Anwendung von Kälte zu gelben Flocken, die sich wieder leicht verschmieren.

Acetylprodukte

der beiden Basen konnte ich nicht krystallinisch bekommen.

Chinaldinbildung von den beiden Basen.

Ich habe hier ebenso wie oben verfahren. 3 gr. Base vom Schmelzpunkte 102° C. wurden mit reiner conc. Salzsäure übergossen und drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einer halben Stunde hat sich ein weisses, krystallinisches Salz gebildet, das sich bei weiterem Erwärmen auflöste.

Einen Theil von dem Salze habe ich schnell abgesaugt, mit Natronlauge versetzt und mit Aether extrahiert. Ich bekam die unveränderte Base vom Schmelzpunkte 102° C. und etwas von der vom Schmelzpunkt 131° C. Also, das Salz war nichts anderes als das Chlorhydrat von beiden Basen.

Die salzsaure Lösung wird nach 3 stündigem Erwärmen abgekühlt und mit Natronlauge gefällt. Das ausgefallene Oel wird mit Aether aufgenommen und mit Pikrinsäure gefällt. Das so erhaltene Pikrat ebenso wie das daraus durch Zersetzung mit NaOH gewonnene Chinaldin stimmen mit dem schon beschriebenen o-p Dimethylchinaldin vollständig überein.

3 gr. von der Base gaben 5,006 gr. vom pikrinsauren Salze die 2,14 gr. Chinaldin enthalten. Die Base vom Schmelzpunkte 131° C. lässt sich auf gleicher Weise chinaldisieren.

Ueberführung einer Base in die andere.

Die Ueberführung der labilen Base vom Schmelzpunkte 102° C. in die stabile vom Schmp. 131° C. ist schon hie und da erwähnt.

Sie geschieht theilweise durch einfaches Umkrystallisieren, durch Erwärmen mit H_2O, durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt dabei Chinaldinbildung, durch Auflösen und Stehenlassen in verdünnter Salzsäure und nachfolgendem Ausfällen mit Natronlauge.

Vollständig wird die Base nur durch Benzoylierung in die andere übergeführt. Die Base vom Schmp. 131° C. lässt sich nicht direkt in die labile Base überführen. Das geschieht aber leicht auf indirektem Wege. Sie wird mit Xylidin zu dem bimolekularen Aethylidenxylidin condensiert (später beschrieben) und dann wie schon erwähnt, durch Stehenlassen mit Salzsäure zu der labilen Base zerlegt.

Ueber die Constitution der beiden Basen.

Auf Grund der ausgeführten Analysen und der Molekulargewichtsbestimmungen kann ich schliessen, dass zwei Körper von gleicher procentischen und molekularen Zusammensetzung vorliegen, deren Molekül sich durch Condensation von 2 Molekülen Aldehyd mit 1 Molekel Xylidin unter Austritt von 1 Molekel Wasser gebildet hat.

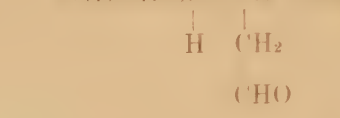
Der Schmelzpunktsunterschied, sowie auch die verschiedene Form der Krystalle und das verschiedene Verhalten gegen Agentien weisen aber darauf hin, dass die Körper doch verschieden sind.

Die Körper müssen folglich isomer sein. Als zwei Möglichkeiten für die Constitution meiner Isomeren habe ich folgende Formeln in Betracht genommen.

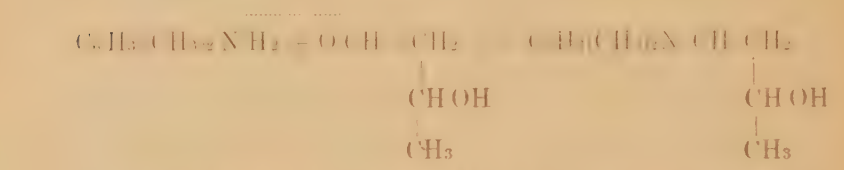
I. Aldol-Formel.

$$C_6H_3(CH_3)_2N{=}{=}CH.CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH.OH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

II. Aldehyd-Formel.



Gegen die Aldolformel spricht nun allerdings schon die Existenz von Nitroso und Benzoylderivaten, die auf eine Imidgruppe hinweisen, die sich hier nicht findet, aber trotzdem liess ich molekulare Mengen Aldol und Xylidin auf einander einwirken, da hiebei ein Körper von der Zusammensetzung I entstehen konnte:



Dazu habe ich zwei gr. Aldol in hinzureichender Menge Aethers aufgelöst, mit drei gr. Xylidin zusammengebracht und drei Tage lang stehen lassen.

Nach dem Verdunsten des Aethers bekam ich ein Oel, das im Exikator, in der Kälte, nicht einmal nach ein paar Monaten krystallisieren wollte. Auch dieser Versuch spricht demnach gegen die Annahme der Aldol Formel. Hiemit scheint die Formel I ausgeschlossen, es bleibt also die Aldehydformel übrig.

Ich habe meine Basen auf eine Aldehydgruppe-Reaktion geprüft und kann darüber Nachstehendes angeben.

Resultate der Versuche zum Nachweise der Aldehyd-Formel bei der Constitution der isomeren Basen.

Ammoniakalische Silberlösung wird durch beide Basen in der Wärme reduciert und zwar durch die Base vom Schmelzpunkte 102° C leichter, als durch die vom Schmelzpunkte 131°C. Fuchsin Reaktion mit schwefliger Säure trat nicht ein und auch die Prüfung mit p Diazobenzolsulfosäure fiel nicht besser aus.

Zur Darstellung eines Hydrazons habe ich ein Molekül von Phenylhydrazin mit einem Molekül von der Base vom Schmp. 102° C. in Wasser suspendirt und zwei Stunden lang gekocht.

Der gebildete Kuchen mit Petroläther angerührt gab wieder die unveränderte Base vom Schmp. 102° C. mit einem kleinen Zugemisch der vom Schmp. 131° C.

Beim Condensieren der Base mit salzsaurem Phenyl hydrazin in alkoholischer Lösung bekam ich ein gelbes Oel, das nicht krystallisieren wollte.

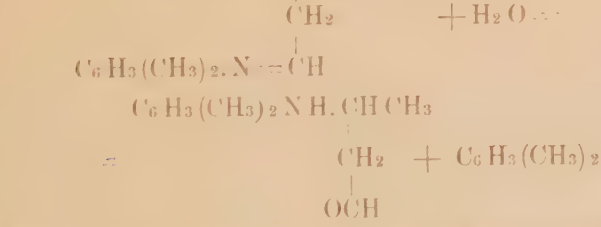
Ein Acetylprodukt obigen Oeles zu erhalten ist mir ebenso wenig gelungen.

Die gleichen negativen Resultate bekommt man bei dem Condensiren der Base vom Schmp. 131° C. mit Phenylhydrazin.

Condensation der Basen mit Xylidin zu dem bimolecularen Aethylidenxylidin und mit anderen Aminen

a) Mit Xylidin:

Der schon früher erwähnte Versuch der Ueberführung des bimolekularen Aethylidenxylidins mit Hilfe der Salzsäure in die Base vom Schmp. 102° C.



liess mich denken, dass die Reaktion bei entsprechender Behandlung auch im umgekehrten Sinne verlaufen könnte. Und in der That, als ich 2 gr. von der Base mit etwa der doppelten molekularen Menge (2 bis 2½ gr.) Xylidin in einem halben Liter Wasser suspendirt 2—3 Stunden unter öfterem Schütteln bis auf 90° C. erwärmt hatte, setzte sich am Boden

des Gefässes ein dickes rothes Oel ab, aus dem man das bimolekulare Aethylidenxylidin isolieren konnte.

Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Aether extrahiert und daraus das bimolekulare Aethilydenxylidin vom Schmelzp. 147° C. erhalten. Ebenso gut wie mit Xylidin lässt sich die Base auch mit anderen Aminen condensieren.

b) Mit Anilin:

3 gr. Base mit 2 gr. Anilin giebt einen Körper

$$C_6H_5(CH_3)_2NHCH.CH_3$$

$$\begin{array}{c} \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5.N=CH \end{array}$$

der aus Alkohol umkrystallisiert schöne, weisse, lange, seidenglänzende Nadeln giebt, welche radial in Schuppen angeordnet sind und nach dem Trocknen asbestähnlich aussehen. Der Schmp. dieses Körpers ist bei 94—95° C.

In Wasser und Petroläther ist er unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol leicht löslich.

c) Mit para-Anisidin:

4 gr. Base wurden mit 3 gr Anisidin in 200 gr. Wasser während 3 Stunden gekocht, in Aether aufgenommen und mit Petroläther angerührt.

Es scheiden sich weisse Nadeln von dem Körper

$$C_6H_3(CH_3)_2NHCH-CH_3$$

$$\begin{array}{c} \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_4.(OCH_3)N \quad CH \end{array}$$

ab, die den Schmp. 118° — 119° C. zeigen und beim Liegen an der Luft sich röthlich färben.

Die Base vom Schmp. 131° C. lässt sich auch mit Aminen condensiren, aber die Reaktion geht hier viel schwieriger vor sich.

Darstellung des Oxims.

Hier habe ich mit salzsaurem Hydroxylamin gearbeitet.

Beide Basen lassen sich in ganz gleicher Weise mit Hydroxylamin condensiren.

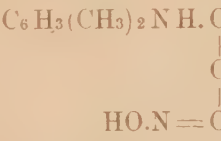
10 gr. der einen der Basen wurden in 10facher Menge Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge (7 gr.) Hydroxylamin zusammengebracht.

Der Hydroxylamin löst sich langsam auf, wobei eine gelbe Färbung eintritt. Nach einem Tage wird die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Soda schwach alkalisch gemacht. Nach einigen Minuten trübt sich die Lösung und es tritt eine weisse Fällung auf, die durch Kratzen an den Wänden des Gefässes mit einem Glasstabe beschleunigt werden kann.

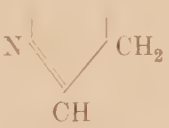
Die Krystalle wurden abgesaugt und aus Alkohol-Methylalkohol umkrystallisiert. Man bekommt grosse, weisse, rhombische Prismen die tafelförmig nach der Basis mit einem Brachypinakoid ausgebildet sind. In Chloroform, Methylalkohol, Aceton und Säuren ist der Körper in der Kälte leicht löslich, in Alkohol, Benzol, Toluol warm löslich, aber in Wasser, Aether und Petroläther unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 169° C. Die Ausbeute ist gut. 10 gr. Base geben etwa 7 gr. von dem Condensationsprodukte (theoretisch 11 gr.).

Der Körper konnte ein Oxim



oder ein Pyrazol von der Formel



sein.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0.1780 gr. Substanz lieferten 0.4483 gr. Kohlensäure und 0,1500 gr. Wasser.

II. 0,1696 gr. Substanz lieferten 0,4359 gr. Kohlensäure und 0,1392 gr. Wasser.

III. 0,1800 gr. Substanz lieferten 24 ccm. Stickstoff bei 19,5° C. und 712,2 mm. Barometerstand.

IV. 0,1686 gr. Substanz lieferten 21 ccm Stickstoff bei 19,5° C. und 716 mm. Barometerstand.

Berechnet		C	H	N	O
für Pyrazol	$C_{12}H_{15}N_2$:	76,61 %	8,48 %	14,91 %	
für Oxim	$C_{12}H_8N_2O$:	69,90 „	8,74 „	13,59 „	7,77 %

Gefunden:	C	H	N	O
I.	68,74 %	9,35 %	—	—
II.	70,09 „	9,12 „	—	—
III.	—	—	14,38 %	—
IV.	—	—	13,69 „	—

Der Analyse nach entspricht also die procentische Zusammensetzung des Körpers der des Oxims.

Ausserdem sprechen auch gegen einen Pyrazolabkömmling auch die von mir mit dem Körper ausgeführte Reaktionen.

Ich habe nach Knorr[1]) ein Stückchen von dem Körper in ziemlich starker Schwefelsäure gelöst und successive mit einem Tropfen von Natriumnitritlösung, Natriumbichromat, Eisenchlorid und Wasserstoffhyperoxyd zusammengebracht. Es tritt keine rothe oder blaue Färbung ein.

Das Oxim wurde in einer Retorte der Destillation unterworfen; nach dem Schmelzen bei weiterer Temperatursteigerung fing es unter stürmischer Zersetzung zu destilliren an; in einigen Minuten war die Destillation beendet. Das Destillat roch stark nach Ammoniak.

Nach einigen Stunden hatten sich in dem dicken Oel einige Krystalle gezeigt, deren Schmelzpunkt etwa bei 160° C. lag — sehr nahe dem des Oxims, aber die Krystallform war ganz verschieden — es sind nämlich viereckige Blättchen, die hin und wieder eine dunkle Diagonale zeigen. Das Oxim mit Essigsaureanhydrid übergossen, kocht momentan auf und giebt eine dunkelbraune, schmierige Masse.

[1]) Berl. Ber. XXVI 100.

Ueber Amido-Guanidin und Semicarbacid-Verbindungen.

v. Baeyer giebt das Amidoguanidin und Semicarbacid als sehr gute Agentien zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen.

Ich habe mir salzsaures Guanidin nach Thiele[1]) dargestellt und dann mit der Base vom Schmelzpunkte 102° C. condensirt.

3 gr. von salzsaurem Guanidin wurden in 10 gr. Wasser gelöst und mit 6 gr. Base in 90 gr. Alkohol zusammengebracht. Nach zwei Tagen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers, krystallisiert ein Körper, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, grosse weisse Blättchen vom Schmp. 69° bis 70° C. zeigt. Er ist in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Petroläther, Benzol, Toluol löslich, in Wasser fast unlöslich.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde verbrannt.

I. 0,1445 gr. Substanz lieferten 8,6 ccm. Stickstoff bei 16° C. und 720 mm. Barometerstand.

II. 0,1565 gr. Substanz lieferten 9,5 ccm. Stickstoff bei 15° C. und 720 mm. Barometerstand.

III. 0,1515 gr. Substanz gaben 0,4259 gr. Kohlensäure und 0,1378 gr. Wasser.

Berechnet für:		Gefunden	
$C_{13}H_{21}N_5$	I	II	III
C = 63,16 pCt.	—	—	76,67 pCt.
H = 8,50 „	—	—	10,10 „
N = 28,34 „	6,59 pCt.	6,75 pCt.	—

Der Körper stellt also keine Amido-Guanidin-Verbindung der Base vom Schmelzpunkte 102° C. dar.

Eingehender habe ich mich leider mit dem Körper nicht mehr beschäftigen können.

Die Base vom Schmp. 131° C. gab gar kein Condensationsprodukt.

[1]) Lieb. Ann. 270, 17, 22.

Semicarbacidverbindungen mit meinen Basen zu bekommen ist mir ebenfalls nicht gelungen, ebensowenig die Versuche, an meine Basen Blausäure anzulagern und durch Kochen mit Kalilauge die Aldehydbasen in die entsprechende Säure und Alkohole umzuwandeln.

Curiculum vitae.

Gabriel Mozdzynski, röm.-kath. Konfession, geboren am 3. Januar 1869 in Kalwarya, (Russisch-Polen), besuchte vom 10. Lebensjahre an das humanistische Gymnasium zu Suwalki. Darauf hat er die Secunda und Prima der Vorbereitungsschule des Riga'schen Polytechnikums beendet und widmete sich der Chemie, welche er am Riga'schen Polytechnikum und an der Universität Zürich gehört hat. Zuletzt hat er die Inaugural-Dissertation am Polytechnikum zu München fertig gemacht und am 10 Juli 1895 wurde er in Erlangen zum Doktor der Philosophie promoviert.